

METHOD AND DEVICE FOR GROWING GROUP III NITRIDE CRYSTAL, THE GROUP III NITRIDE CRYSTAL AND SEMICONDUCTOR ELEMENT

Patent number: JP2002068897

Publication date: 2002-03-08

Inventor: MIKI TAKESHI

Applicant: RICOH KK

Classification:

- international: C30B9/02; C30B29/38; H01L21/208; H01S5/343; C30B9/00; C30B29/10; H01L21/02; H01S5/00; (IPC1-7): C30B29/38; C30B9/02; H01L21/208; H01S5/343

- european:

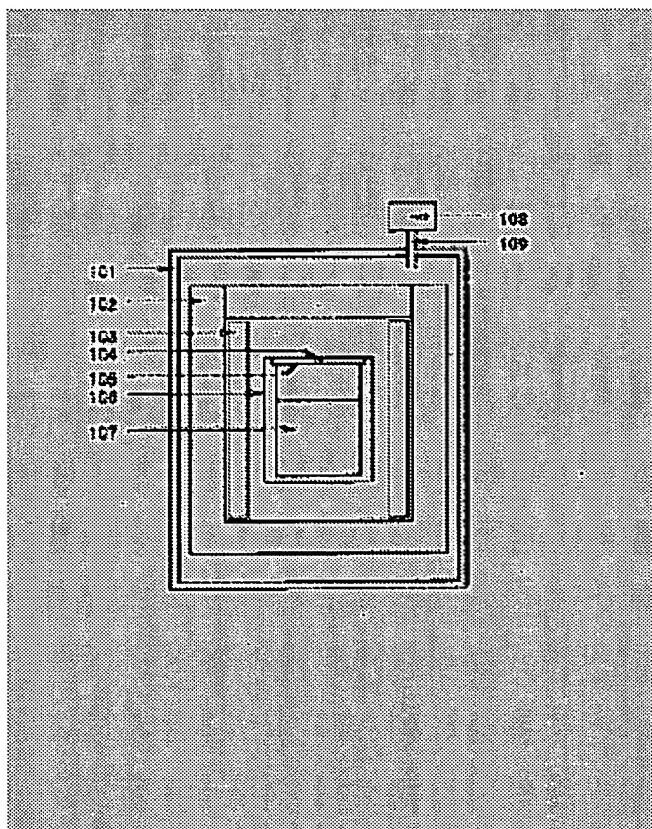
Application number: JP20000268394 20000831

Priority number(s): JP20000268394 20000831

Report a data error here

Abstract of JP2002068897

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method of growing a group III nitride crystal, by which the high quality, large size group III nitride single crystal can be obtained with a good reproducibility and to provide a device for producing the crystal, the group III nitride crystal and a semiconductor element. **SOLUTION:** The vapor pressure of Na in a reaction vessel 106 increases with temperature rise during heating and pressurizing, thereby, the molar ratio of Na in a molten mixture 107 is lowered by the evaporated amount of Na. With the elapse of time, though the molar ratio of Na in the molten mixture 107 is gradually reduced by scattering of Na through a gap 103 between the reaction vessel 106 and a cover 105 or through a perforated hole 104 provided in the cover 105 to the outside of the reaction vessel 106, a required molar ratio of Na is secured until a nucleus of the crystal is generated if the amount of Na is sufficiently filled. The molar ratio of Na is reduced by scattering of Na to the outside of the reaction vessel 106 for the time after the generation of the nucleus of the crystal. Thereby, the generation of a competing crystal nucleus can be suppressed.



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-68897

(P2002-68897A)

(43) 公開日 平成14年3月8日 (2002.3.8)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	ターム(参考)
C 3 0 B 29/38		C 3 0 B 29/38	D 4 G 0 7 7
9/02		9/02	5 F 0 5 3
H 0 1 L 21/208		H 0 1 L 21/208	D 5 F 0 7 3
H 0 1 S 5/343		H 0 1 S 5/343	

審査請求 未請求 請求項の数9 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願2000-268394(P2000-268394)

(22) 出願日 平成12年8月31日(2000.8.31)

(71) 出願人 000006747

株式会社リコー

東京都大田区中馬込1丁目3番6号

(72) 発明者 三樹 剛

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内

(74) 代理人 100090240

弁理士 植本 雅治

Fターム(参考) 4G077 AA02 BE15 CC04 CC05 EA08

EC08 HA12

5F053 AA03 AA45 BB04 DD20 FF04

GG01 HH04 LL02 LL03 RR03

RR20

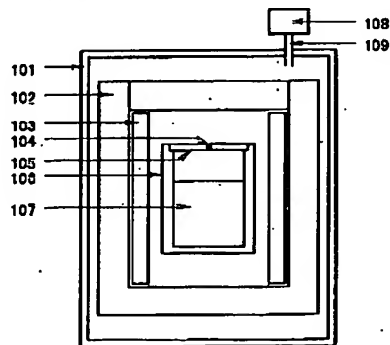
5F073 AA11 AA74 CA07 DA02

(54) 【発明の名称】 III族窒化物結晶の結晶成長方法および結晶成長装置およびIII族窒化物結晶および半導体素子

(57) 【要約】

【課題】 高品位かつ大型のIII族窒化物単結晶を再現性良く得ることの可能なIII族窒化物結晶の結晶成長方法および結晶成長装置およびIII族窒化物結晶および半導体素子を提供する。

【解決手段】 加熱および加圧中は、温度の上昇と共に反応容器106内のNaの蒸気圧は上昇し、混合融液107中のNaのモル比は、Naが蒸発した分だけ減少する。時間の経過に従い、反応容器106と蓋105との隙間から、あるいは、蓋105に設けられた貫通孔104からの反応容器106外へのNaの散逸により、混合融液107中のNaのモル比は徐々に減少するが、Naの充填量が十分であれば、結晶核生成までNaのモル比は必要なモル比が確保される。結晶核生成後も、Naの反応容器106外への散逸によりNaのモル比は減少する。これにより、競合する結晶核の生成を抑制することができる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 反応容器内で、金属NaあるいはNaを含む化合物とIII族金属および窒素あるいは窒素を含む化合物を用いてIII族窒化物結晶を結晶成長させるIII族窒化物結晶の結晶成長方法において、III族金属と金属NaまたはNaを含む化合物の混合融液中のNaのモル比を、昇温過程、窒素加圧過程および結晶核生成までの過程では高く維持し、結晶核生成の過程以後は、結晶核生成の過程よりも低くするように制御することを特徴とするIII族窒化物結晶の結晶成長方法。

【請求項2】 請求項1記載のIII族窒化物結晶の結晶成長方法において、予め反応容器内に設置したIII族窒化物の種結晶を用いて、III族窒化物結晶を結晶成長させることを特徴とするIII族窒化物結晶の結晶成長方法。

【請求項3】 請求項1または請求項2記載のIII族窒化物結晶の結晶成長方法において、III族金属と金属NaあるいはNaを含む化合物の混合融液中のNaのモル比を、Naの反応容器外への散逸の時定数により制御することを特徴とするIII族窒化物結晶の結晶成長方法。

【請求項4】 請求項3記載のIII族窒化物結晶の結晶成長方法において、反応容器内に少なくとも1つのNaリザーバーを設けて、III族金属と金属NaあるいはNaを含む化合物の混合融液中のNaのモル比を制御することを特徴とするIII族窒化物結晶の結晶成長方法。

【請求項5】 請求項4記載のIII族窒化物結晶の結晶成長方法において、反応容器内に複数のNaリザーバーを設け、複数のNaリザーバーにおいて、Naの反応容器外への散逸の時定数を異にして、III族金属と金属NaあるいはNaを含む化合物の混合融液中のNaのモル比を制御することを特徴とするIII族窒化物結晶の結晶成長方法。

【請求項6】 反応容器内で、金属NaあるいはNaを含む化合物とIII族金属および窒素あるいは窒素を含む化合物を用いてIII族窒化物結晶を結晶成長させるIII族窒化物結晶の結晶成長装置において、III族金属と金属NaあるいはNaを含む化合物の混合融液中のNaのモル比を制御するために、反応容器内に少なくとも1つのNaリザーバーが設けられていることを特徴とするIII族窒化物結晶の結晶成長装置。

【請求項7】 請求項6記載のIII族窒化物結晶の結晶成長装置において、反応容器内には、Naの反応容器外への散逸の時定数をそれぞれ異にする複数のNaリザーバーが設けられていることを特徴とするIII族窒化物結晶の結晶成長装置。

【請求項8】 請求項1乃至請求項5のいずれか一項に記載のIII族窒化物結晶の結晶成長方法により成長させたIII族窒化物結晶。

【請求項9】 請求項8記載のIII族窒化物結晶が基板として用いられることを特徴とする半導体素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、III族窒化物結晶の結晶成長方法および結晶成長装置およびIII族窒化物結晶および半導体素子に関する。

【0002】

【従来の技術】現在、紫～青～緑色光源として用いられているInGaAlN系（III族窒化物）デバイスは、その殆どがサファイアあるいはSiC基板上にMOVPE法（有機金属化学気相成長法）やMBE法（分子線結晶成長法）等を用いてIII族窒化物半導体を結晶成長させることにより作製されている。しかしながら、サファイアやSiCを基板として用いた場合には、III族窒化物との熱膨張係数差や格子定数差が大きいに起因する結晶欠陥が多くなり、このためにデバイス特性が悪く、例えば発光デバイスの寿命を長くすることが困難であったり、動作電力が大きくなったりするという欠点がある。

【0003】更に、サファイア基板の場合には、サファイア基板が絶縁性であるために、従来の発光デバイスのように基板側からの電極取り出しが不可能であり、結晶成長した窒化物半導体表面側からの電極取り出しが必要となる。その結果、デバイス面積が大きくなり、高コストにつながるという欠点がある。

【0004】また、サファイア基板上に作製したIII族窒化物半導体デバイスは、劈開によるチップ分離が困難であり、レーザダイオード（LD）で必要とされる共振器端面を劈開で得ることは容易ではない。このため、現在は、ドライエッチングによる共振器端面形成や、サファイア基板を100μm以下の厚さまで研磨した後に劈開に近い形で共振器端面形成を行っている。この場合にも、従来のLDのような共振器端面形成とチップ分離を単一工程で容易に行うことができず、工程の複雑化、コスト高につながるという欠点がある。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】上記問題を解決するために、例えば文献「Japanese Journal of Applied Physics Vol.36 (1997) Part 2, No.12A, L1568-1571」（以下、第1の従来技術という）には、サファイア基板上にIII族窒化物半導体膜を選択横方向成長させたり、その他の工夫を行うことで、結晶欠陥を低減させる技術が提案されている。すなわち、第1の従来技術では、MOVPE（有機金属気相成長）装置にてサファイア基板上にGaN低温バッファ層とGaN層を順次成長させた後に、選択成長用のSiO₂マスクを形成する。このSiO₂マスクは、別のCVD（化学気相堆積）装置にてSiO₂膜を堆積した後に、フォトリソグラフィ、エッチング工程を経て形成される。次に、このSiO₂マスク上に、再度、MOVPE装置にて20μmの厚さのGaN膜を成長させることで、横方向にGaNが選択成長

し、選択横方向成長を行わない場合に比較して結晶欠陥を低減させている。更に、その上層に変調ドーパ歪み超格子層(MD-SLS)を導入することで、活性層へ結晶欠陥が延びることを防いでいる。この結果、選択横方向成長及び変調ドーパ歪み超格子層を用いない場合に比較して、デバイス寿命を長くすることが可能となる。

【0006】このように、第1の従来技術の場合には、サファイア基板上にGa₂N膜を選択横方向成長しない場合に比較して、結晶欠陥を低減させることが可能となっているが、サファイア基板を用いているので、絶縁性と劈開に関する前述の問題は依然として残っている。更に、SiO₂マスク形成工程を挟んで、MO-VPPE装置による結晶成長が2回必要となり、工程が複雑化するという問題が新たに生じる。

【0007】また、文献「Applied Physics Letters, Vol. 73, No. 6, 832-834(1998)」(以下、第2の従来技術という)には、Ga₂N厚膜基板を応用する技術が提案されている。すなわち、第2の従来技術では、第1の従来技術における20 μ mの選択横方向成長後に、H-VPPE(ハイドライド気相成長)装置にて200 μ mのGa₂N厚膜を成長し、しかる後、Ga₂N厚膜を150 μ mの厚さになるようにサファイア基板側から研磨することにより、Ga₂N基板を作製する。このGa₂N基板上にMO-VPPE装置を用いて、LDデバイスとして必要な結晶成長を順次行ない、LDデバイスを作製することができる。

【0008】この第2の従来技術によれば、結晶欠陥の問題に加えて、サファイア基板を用いることによる絶縁性と劈開に関する前述の問題点を解決することが可能となる。しかしながら、第2の従来技術では、第1の従来技術の工程が複雑となる問題以上に、更に工程が複雑になり、より一層コスト高となる。また、第2の従来技術において、200 μ mもの厚さのGa₂N厚膜を成長させる場合には、基板であるサファイアとの格子定数差及び熱膨張係数差に伴う応力が大きくなり、クラックが生じるといった問題が新たに発生する。このため、大面積化が困難となり、一層のコストアップにつながる。

【0009】一方、文献「Journal of Crystal Growth, Vol. 189/190, 153-158(1998)」(以下、第3の従来技術という)には、Ga₂Nのバルク結晶を成長させ、それをホモエピタキシャル基板として用いる技術が提案されている。この第3の従来技術では、1400~1700 $^{\circ}$ Cの高温、及び数10kbarもの超高压の窒素圧力中で液体GaからGa₂Nを結晶成長させるようになっている。この場合には、このバルク成長させたGa₂N基板を用いて、デバイスに必要なIII族窒化物半導体膜を成長させることが可能となる。従って、第3の従来技術では、第1及び第2の従来技術のように工程を複雑化させることなく、Ga₂N基板を実現できる。しかし、この第3の従来技術では、高温、高压中での結晶成長が必要と

なり、それに耐えうる反応容器が極めて高価になるという問題がある。加えて、このような成長方法をもってしても、得られる結晶の大きさが高々1cm程度であり、デバイスを実用化するには小さ過ぎるという問題がある。

【0010】この高温、高压中でのGa₂N結晶成長の問題点を解決する手法として、文献「Chemistry of Materials Vol. 9 (1997) 413-416」(以下、第4の従来技術という)では、Naをフラックスとして用いたGa₂N結晶成長方法が提案されている。この第4の従来技術では、アジ化ナトリウム(NaN₃)と金属Gaを原料として、ステンレス製の反応容器(容器内寸法：内径=7.5mm、長さ=100mm)に窒素雰囲気中で封入し、その反応容器を600~800 $^{\circ}$ Cの温度で24~100時間保持することにより、Ga₂N結晶を成長させるものである。

【0011】この第4の従来技術の場合には、600~800 $^{\circ}$ Cと比較的低温での結晶成長が可能であり、容器内圧力も高々100kg/cm²程度と第3の従来技術に比較して圧力が低い点の特徴である。しかしながら、この第4の従来技術では、得られる結晶の大きさが1mmに満たない程度に小さく、この程度の大きさでは、デバイスを実用化するには第3の従来技術と同様に小さすぎる。

【0012】本発明は、高品位かつ大型のIII族窒化物単結晶を再現性良く得ることの可能なIII族窒化物結晶の結晶成長方法および結晶成長装置およびIII族窒化物結晶および半導体素子を提供することを目的としている。

【0013】【課題を解決するための手段】上記目的を達成するために、請求項1記載の発明は、反応容器内で、金属NaあるいはNaを含む化合物とIII族金属および窒素あるいは窒素を含む化合物を用いてIII族窒化物結晶を結晶成長させるIII族窒化物結晶の結晶成長方法において、III族金属と金属NaまたはNaを含む化合物の混合融液中のNaのモル比を、昇温過程、窒素加圧過程および結晶核生成までの過程では高く維持し、結晶核生成の過程以後は、結晶核生成の過程よりも低くするように制御することを特徴としている。

【0014】また、請求項2記載の発明は、請求項1記載のIII族窒化物結晶の結晶成長方法において、予め反応容器内に設置したIII族窒化物の種結晶を用いて、III族窒化物結晶を結晶成長させることを特徴としている。

【0015】また、請求項3記載の発明は、請求項1または請求項2記載のIII族窒化物結晶の結晶成長方法において、III族金属と金属NaあるいはNaを含む化合物の混合融液中のNaのモル比を、Naの反応容器外への散逸の時定数により制御することを特徴としている。

【0016】また、請求項4記載の発明は、請求項3記

載のIII族窒化物結晶の結晶成長方法において、反応容器内に少なくとも1つのNaリザーバーを設けて、III族金属と金属NaあるいはNaを含む化合物の混合融液中のNaのモル比を制御することを特徴としている。

【0017】また、請求項5記載の発明は、請求項4記載のIII族窒化物結晶の結晶成長方法において、反応容器内に複数のNaリザーバーを設け、複数のNaリザーバーにおいて、Naの反応容器外への散逸の時定数を異にして、III族金属と金属NaあるいはNaを含む化合物の混合融液中のNaのモル比を制御することを特徴としている。

【0018】また、請求項6記載の発明は、反応容器内で、金属NaあるいはNaを含む化合物とIII族金属および窒素あるいは窒素を含む化合物を用いてIII族窒化物結晶を結晶成長させるIII族窒化物結晶の結晶成長装置において、III族金属と金属NaあるいはNaを含む化合物の混合融液中のNaのモル比を制御するために、反応容器内に少なくとも1つのNaリザーバーが設けられていることを特徴としている。

【0019】また、請求項7記載の発明は、請求項6記載のIII族窒化物結晶の結晶成長装置において、反応容器内には、Naの反応容器外への散逸の時定数をそれぞれ異なる複数のNaリザーバーが設けられていることを特徴としている。

【0020】また、請求項8記載の発明は、請求項1乃至請求項5のいずれか一項に記載のIII族窒化物結晶の結晶成長方法により成長させたIII族窒化物結晶である。

【0021】また、請求項9記載の発明は、請求項8記載のIII族窒化物結晶が基板として用いられることを特徴とする半導体素子である。

【0022】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施形態を図面に基づいて説明する。

【0023】本発明は、金属NaあるいはNaを含む化合物とIII族金属および窒素あるいは窒素を含む化合物を用いてIII族窒化物結晶を結晶成長させるとき、III族金属と金属NaあるいはNaを含む化合物の混合融液（以下、混合融液と略す）中のIII族窒化物の供給速度は、反応容器内の温度および窒素圧力が高いほど速く、また、混合融液中のNaのモル比が高いほど速くなることに着目して案出されたものである。

【0024】すなわち、III族窒化物結晶は、混合融液中での過飽和なIII族窒化物が析出することにより結晶成長が起こる。しかし、混合融液中のIII族窒化物の溶解度は低く、III族窒化物の供給量を上げ成長速度を高めようすると、結晶成長中に多数の結晶核が生じてしまい、結果として大型の単結晶が得られない。逆に、III族窒化物の供給量を下げると、III族窒化物の過飽和度が低く、結晶核の生成そのものが起こらない場合もしば

しば見受けられる。

【0025】このことから、本願の発明者は、結晶成長開始後、結晶核生成までの期間においては、III族窒化物の過飽和度が高い状態が望ましく、逆に、結晶核生成後の結晶成長時においては、III族窒化物の過飽和度は競合する結晶核の生成が起こらない程度に低く維持することが望ましいことを見出した。このようなIII族窒化物の過飽和度の制御を、結晶成長の場である混合融液中のNaのモル比を制御することにより間接的に行うこと、すなわち結晶核生成までは高Naモル比を保持し、結晶成長中は低Naモル比となるようNaのモル比を制御すれば、初期の結晶核生成を容易にし、かつ、成長中の競合する結晶核生成を抑制することが可能となることを見出した。

【0026】すなわち、本発明は、反応容器内で、金属NaあるいはNaを含む化合物とIII族金属および窒素あるいは窒素を含む化合物を用いてIII族窒化物結晶を結晶成長させるとき、III族金属と金属NaまたはNaを含む化合物の混合融液中のNaのモル比を、昇温過程、窒素加圧過程および結晶核生成までの過程では高く維持し、結晶核生成の過程以後は、結晶核生成の過程よりも低くすることを特徴としている。

【0027】より詳細に、本発明では、圧力容器中に設置された反応容器内に、少なくとも金属NaあるいはNaを含む化合物とIII族金属および窒素あるいは窒素を含む化合物を原料として充填し、結晶成長温度までの加熱中もしくは加熱後、反応容器外からの窒素の供給により継続的にIII族窒化物結晶を成長させている。この際、混合融液中のNaのモル比の制御を以下のように行う。

【0028】すなわち、結晶成長の初期には、混合融液中のNaのモル比を高く維持することにより、混合融液中のIII族窒化物供給量を高め、III族窒化物の過飽和度を大きくする。これにより、結晶核の生成が容易となる。このように、結晶表面への成長に比べて、結晶核の生成には大きな過飽和度が必要である。

【0029】結晶核生成後、混合融液中のNaモル比を下げることにより、混合融液中のIII族窒化物供給量を下げ、III族窒化物の過飽和度を下げること、競合する結晶核の生成を抑制しつつ（すなわち、過飽和度の制御により競合する結晶核生成を抑制しつつ）、継続的な結晶成長が可能となる。

【0030】このような結晶成長方法により、高品位なIII族窒化物の大型単結晶が再現性良く得られる。

【0031】なお、混合融液中のNaのモル比の制御方法としては、反応容器外へのNaの散逸の時定数による方法、さらにNaリザーバーを併用する方法、独立した加熱源によりリザーバー内のNaの蒸気圧を制御することにより混合融液中からのNaの蒸発量を制御する方法等が可能である。

【0032】結晶成長方法として、III族金属またはIII族金属と金属NaあるいはNaを含む化合物の混合融液中のNaのモル比を、Naの反応容器外への散逸の時定数により制御する結晶成長方法を用いる場合、結晶成長温度（570℃以上）ではNaの蒸気圧は高く、Naの散逸の時定数を制御することにより、混合融液中のNaのモル比を制御可能であり、間接的にIII族窒化物の過飽和度を制御し、前述したメカニズムにより結晶成長を制御することが可能となる。

【0033】このように、本発明の結晶成長方法によれば、高品位かつ大型のIII族窒化物単結晶を再現性良く得られるが、上述の仕方では、結晶成長は自然核の生成によってなされるため、混合融液中のIII族窒化物の過飽和度の制御による結晶形状の制御にとどまり、結晶方位を制御することは難しい。

【0034】結晶方位をも制御するには、上述した本発明の結晶成長方法において、予め反応容器内に設置したIII族窒化物の種結晶を元に、III族窒化物結晶を結晶成長させるのが良い。

【0035】このように、種結晶を用いることにより、結晶方位の制御が可能となる。

【0036】この場合、混合融液中のNaのモル比の制御は、以下のものである。すなわち、結晶成長の初期には、混合融液中のNaのモル比を高く維持することにより、混合融液中のIII族窒化物供給量を高め、III族窒化物の過飽和度を大きくする。これにより、種結晶への種付けが容易となる。このように、種結晶表面への成長開始には、継続的に成長している成長表面への成長に比べ、大きな過飽和度が必要であるが、種結晶を用いない場合の核生成ほどには大きな過飽和度は必要ない。

【0037】結晶核生成後には、混合融液中のNaモル比を下げることで、混合融液中のIII族窒化物供給量を下げ、III族窒化物の過飽和度を下げることで、競合する結晶核の生成を抑制しつつ、継続的な結晶成長が可能となる。すなわち、継続的な結晶成長に最適化された過飽和度を取ることでより高品位な結晶成長が可能となる。

【0038】このように種結晶を用いる結晶成長方法により、結晶方位が制御された高品位かつ大型のIII族窒化物単結晶が再現性良く得られる。

【0039】なお、この場合にも、混合融液中のNaのモル比の制御方法としては、反応容器外へのNaの散逸の時定数による方法、さらにNaリザーバーを併用する方法、独立した加熱源によりリザーバー内のNaの蒸気圧を制御することにより混合融液中からのNaの蒸発量を制御する方法等が可能である。

【0040】結晶成長方法として、III族金属またはIII族金属と金属NaあるいはNaを含む化合物の混合融液中のNaのモル比を、Naの反応容器外への散逸の時定数により制御する結晶成長方法を用いる場合、結晶成長

温度（570℃以上）ではNaの蒸気圧は高く、Naの散逸の時定数を制御することにより、混合融液中のNaのモル比を制御可能であり、間接的にIII族窒化物の過飽和度を制御し、前述したメカニズムにより結晶成長を制御することが可能となる。

【0041】図1は本発明に係る結晶成長装置の構成例を示す図である。図1を参照すると、压力容器101は、反応に必要な窒素圧を保持するように構成され、压力容器101には、压力容器101内の窒素圧を制御する圧力コントローラー108および窒素導入管109が取り付けられ、また、压力容器101内には、反応容器106と、反応容器106を加熱するヒーター103と、ヒーター103からの熱を遮断する断熱材102とが収容されている。なお、压力容器101の構成は、図1のものに限定されず、压力容器101を外部ヒータから加熱する方式、压力容器101に水冷ジャケットを設け、断熱材を省略する方式等の種々の方式が選択可能である。

【0042】また、压力容器101内の反応容器106には、反応温度でIII族金属原料およびNaに侵されない安定な材質で、かつ、反応容器106の表面でIII族窒化物の核発生が起こりにくい材料を用いることができる。また、反応容器106内には、III族金属原料とNaの混合融液107が収容されるようになっている。また、反応容器106には、上部に蓋105が取り付け可能となっており、蓋105には、反応容器106の内外を連通する貫通孔104が設けられている。また、反応容器106と蓋105とは、シールにより封止されるようになっている。なお、シールとしては、タイトでも良く、タイトなシールがなされている場合は、Na散逸の時定数は貫通孔104の径により決まり、シールがタイトでない場合は、シール部分と貫通孔104の両方からの散逸を考慮する必要がある。

【0043】また、図2は種結晶（III族窒化物の種結晶）を用いてIII族窒化物の結晶成長を行なわせる結晶成長装置の構成例を示す図である。なお、図2において、図1と同様の箇所には同じ符号を付している。図2の構成例では、種結晶（III族窒化物の種結晶）を用いて結晶成長を行なわせるため、混合融液107に先端が接するように支持棒210により支持された種結晶211が反応容器106内に設けられている。

【0044】なお、種結晶を用いる場合にも、混合融液107中のNaのモル比の制御方法は、種結晶を用いない場合（自然核生成の場合）と同一である。

【0045】次に、成長中の混合融液中のNaのモル比の制御について説明する。加熱および加圧中は、温度の上昇と共に反応容器106内のNaの蒸気圧は上昇し、混合融液107中のNaのモル比は、Naが蒸発した分だけ減少する。なお、このことから、蒸発量を予め考慮して、反応容器106に充填する際のNaのモル比を決

定する必要がある。

【0046】時間の経過に従い、反応容器106と蓋105との隙間から、あるいは、蓋105に設けられた貫通孔104からの反応容器106外へのNaの散逸により、混合融液107中のNaのモル比は徐々に減少するが、Naの充填量が十分であれば、結晶核生成までNaのモル比は必要なモル比が確保される。なお、種結晶を用いて結晶成長を行なう場合には、結晶核を生成することなく、種結晶を元にした結晶成長が、種結晶を用いない場合に比べてより円滑に開始される。

【0047】結晶核生成後も、Naの反応容器106外への散逸によりNaのモル比は減少する。これにより、競合する結晶核の生成を抑制することができる。

【0048】以上のように、種結晶を用いる場合、用いない場合のいずれの結晶成長方法においても、高品位かつ大型のIII族窒化物単結晶を再現性良く得ることができる。

【0049】なお、反応容器106内に、Naのモル比制御のために、少なくとも1つのNaリザーバーを設けることもできる。反応容器106内にNaリザーバーを少なくとも1つ設けることで、反応容器106外へのNa散逸の時定数を制御することができる。

【0050】図3は反応容器内にNaリザーバーが設けられている結晶成長装置の構成例を示す図である。なお、図3において、図1と同様の箇所には同じ符号を付している。

【0051】図3を参照すると、反応容器106の内部にはNaリザーバー307が設けられ、Naリザーバー307内にはNa306が収容されている。Naリザーバー307は、蓋105により反応容器106の外部と隔てられており、蓋105に設けられた反応容器106の内外を連通する貫通孔104と、Naリザーバー307に設けられたNaリザーバー307内部と反応容器106とを連通する貫通孔308とにより、Naのモル比を制御するようになっている。反応容器106内には、金属NaあるいはNaを含む化合物とIII族金属および窒素あるいは窒素を含む化合物とを原料として充填し、III族窒化物の成長中は混合融液107が存在する。

【0052】次に、III族窒化物を成長させる際のNaのモル比の制御について説明する。主に成長初期においては、反応容器106の蓋105に設けられている貫通孔104からNaリザーバー307内のNa306が反応容器106の外部へ散逸することにより、反応容器106内のIII族金属原料とNaの混合融液107のNaのモル比は、ほぼ一定に保たれる。

【0053】Naリザーバー307内のNa306が全て散逸後、混合融液107のNaのモル比は低下していく。Naのモル比の低下の速度は、2つの貫通孔104、308の孔径により制御可能であり、混合融液107内のNaのモル比低下までの時間は、反応容器106

の蓋105に設けた貫通孔104の孔径とNaリザーバー307内のNa306の充填量により決まる。

【0054】以上のようなメカニズムにより、反応初期のNaのモル比を核発生の制御が可能な範囲に保ち、かつ、それ以降はNaの濃度を下げることにより、意図した結晶以外の核発生を抑制することができ、シート状の単結晶を得ることができる。

【0055】なお、Naリザーバーを設けてIII族金属と金属NaあるいはNaを含む化合物の混合融液中のNaのモル比を制御する仕方は、種結晶を用いてIII族窒化物を成長させる場合にも適用可能である。すなわち、核生成の際のNaのモル比を種結晶への種付けに最適なモル比に設定することにより、種結晶を用いる場合にも適用可能である。

【0056】また、反応容器内に複数のNaリザーバー（Naのモル比制御用Naリザーバー）を設け、各NaリザーバーにおけるNaの反応容器外への散逸の時定数をそれぞれ異ならせるように結晶成長装置を構成することもできる。

【0057】図4は反応容器内にNaリザーバーが設けられている結晶成長装置の他の構成例を示す図である。なお、図4において、図3と同様の箇所には同じ符号を付している。図4の例では、反応容器106の内部には、第1のNaリザーバー406と第2のNaリザーバー409との2つのNaリザーバーが設けられている。

【0058】ここで、第1のNaリザーバー406、第2のNaリザーバー409には、それぞれ、Na408、411が収容されている。また、反応容器106の蓋105には、第1のリザーバー406の内部と反応容器106の外部とを連通する貫通孔104が設けられている。また、第1のNaリザーバー406には、第1のNaリザーバー406と反応容器106内とを連通する貫通孔407が設けられている。また、第2のNaリザーバー409には、第2のNaリザーバー409と反応容器106内とを連通する貫通孔410が設けられている。反応容器106内には、金属NaあるいはNaを含む化合物とIII族金属および窒素あるいは窒素を含む化合物を原料として充填し、III族窒化物の成長中は混合融液107が存在する。

【0059】次に、III族窒化物を成長させる際のNaのモル比の制御について説明する。主に成長初期においては、第1のNaリザーバー406が反応容器106外へのNaの散逸をコントロールしている。すなわち、第1のリザーバー406のNa408の量と貫通孔104の孔径により、初期の混合融液107のNaのモル比の維持される時間は決定される。

【0060】第1のNaリザーバー406のNa408が散逸した後は、Naの反応容器106外への散逸速度は、貫通孔404と第1のNaリザーバー406の貫通孔407とにより決定され、第2のNaリザーバー40

9により供給されるNaのモル比との平衡状態に至るまで、混合融液107のNaのモル比は減少する。

【0061】第2のNaリザーバー409により供給されるNaのモル比と反応容器106外へのNaの散逸の平衡状態に至った後は、第2のNaリザーバー409のNa411が全て散逸されるまで、混合融液107はほぼ一定のNaのモル比が保たれる。

【0062】従って、第1、第2のリザーバー406、409のNa散逸の時定数を所望の混合融液のNaのモル比が得られるよう設計することにより、反応初期には過飽和度の高い混合融液中で核発生を行い、成長中は競合する核発生を抑えながら持続的な結晶成長が可能となり、再現性良く大型の結晶を得ることができる。

【0063】なお、図4の例では2つのリザーバー406、409を設けたが、必要によりさらに多くのリザーバーを設けることもできる。

【0064】このように、反応容器内に複数のNaリザーバーを設けることで、より柔軟に系内のNaのモル比を時系列制御することができる。

【0065】なお、図3あるいは図4の例のようにNaリザーバーを設けてIII族金属と金属NaあるいはNaを含む化合物の混合融液中のNaのモル比を制御する仕方は種結晶を用いてIII族窒化物を成長させる場合にも適用可能である。すなわち、核生成の際のNaのモル比を種結晶への種付けに最適なモル比に設定することにより種結晶を用いる場合にも適用可能である。

【0066】また、上述の各例において、圧力容器と反応容器の加熱方法および反応容器の設計の詳細は上記に限定されるものではなく、他の圧力容器と反応容器の加熱方法との組み合わせ等を取ることでも可能である。

【0067】上述したいずれかの結晶成長装置、結晶成長法により、高品位かつ大型のIII族窒化物単結晶が再現性良く得られ、従って、高品位のIII族窒化物単結晶基板が得られる。

【0068】このようにして得られたIII族窒化物結晶を基板として用いて（すなわち、このようにして得られたIII族窒化物結晶に、あるいはIII族窒化物結晶上に）、半導体レーザー素子などの半導体素子を形成することができる。

【0069】図5は本発明に係る半導体素子の構成例を示す図である。なお、図5の半導体素子は半導体レーザー素子であって、その基板には、上述したいずれかの結晶成長装置、結晶成長法により得られたIII族窒化物結晶基板としてGaN基板を用いている。

【0070】図5を参照すると、この半導体素子は、MOCVD法により、n-GaN半導体基板502上に、n-GaNバッファ層503を介して、n-In_{0.1}Ga_{0.9}Nクラッド防止層504、n-Al_{0.1}Ga_{0.9}Nクラッド層505、n-GaNガイド層506、In_{0.15}Ga_{0.85}N/GaN 2周期よりなるDQW構造の

活性層507、p-GaNガイド層508、p-Al_{0.1}Ga_{0.9}Nクラッド層509、p-GaNコンタクト層510が、エピタキシャル層として順に成膜されたものとなっている。そして、p-電極用メタル512が電流狭窄用のSiO₂絶縁層511を介して形成され、また、n-電極メタル501が、導電性を有するGaN基板502の裏面に形成されている（フェースダウン実装されている）。

【0071】図5の例では、GaN基板502に本発明によるIII族窒化物結晶を用いている。これにより、GaN基板502そのものが劈開性を持ち、かつ、素子を形成するエピタキシャル層503、504、505、506、507、508、509、510と結晶方位が一致するため、図5の半導体素子の端面は劈開により容易に形成される。

【0072】なお、本発明によるIII族窒化物結晶は、図5の例に限らず、任意の半導体素子に適用可能である。

【0073】

【発明の効果】以上に説明したように、請求項1乃至請求項5記載の発明によれば、反応容器内で、金属NaあるいはNaを含む化合物とIII族金属および窒素あるいは窒素を含む化合物を用いてIII族窒化物結晶を結晶成長させるIII族窒化物結晶の結晶成長方法において、III族金属と金属NaまたはNaを含む化合物の混合融液中のNaのモル比を、昇温過程、窒素加圧過程および結晶核生成までの過程では高く維持し、結晶核生成の過程以後は、結晶核生成の過程よりも低くするように制御するので、高品位かつ大型のIII族窒化物単結晶を再現性良く得ることができる。

【0074】すなわち、混合融液中のIII族窒化物の溶解度は低く、混合融液中でのIII族窒化物の供給量を上げ成長速度を高めようとする、結晶成長中に多数の結晶核を生じ、結果として大型の単結晶が得られず、逆に、III族窒化物の供給量を下げると、III族窒化物の過飽和度が低く結晶核の生成そのものが起こらない場合もしばしば見受けられ、結晶成長開始時から一定のNaモル比の混合融液では理想的な結晶成長を行なうことはできない。

【0075】これに対し、本発明では、III族窒化物の過飽和度の制御を結晶成長の場である混合融液のNaのモル比を制御することにより行ない（すなわち、結晶核生成までは高Naモル比を保持し、結晶成長中は低Naモル比となるように、Naのモル比を制御する。これにより、初期の結晶核生成時には混合融液中のIII族窒化物の過飽和度を高くして結晶核生成を容易とし、かつ、結晶成長中は混合融液中のIII族窒化物の過飽和度を低くすることで競合する結晶核生成を抑制することが可能となる。この結果、高品位かつ大型のIII族窒化物単結晶が再現性良く得られる。

【0076】特に、請求項2記載の発明によれば、請求項1記載のIII族窒化物結晶の結晶成長方法において、予め反応容器内に設置したIII族窒化物の種結晶を用いて、III族窒化物結晶を結晶成長させるので、成長方位の制御が可能になる。すなわち、自然核生成による場合には、得られる結晶の結晶方位はまちまちとなる。これに対し、混合融液中のNaのモル比の制御下での結晶成長を、種結晶を用いて行なう場合には、成長方位の制御が可能になると共に、混合融液中のIII族窒化物の過飽和度の制御の幅が小さくなることで、Naリザーバーを用いる場合にNaリザーバーの小型化を図ることができ、また、結晶成長装置の構成の簡略化等を図ることが可能となる。また、種結晶に高品位結晶を用いることで、より安定した高品位のIII族窒化物結晶を得ることができる。また、種結晶を用いた混合融液中のNaのモル比が一定の成長法に比べ、種結晶に種付けするまでの時間が短くなり、生産性が向上する。

【0077】また、請求項3記載の発明によれば、III族金属と金属NaまたはNaを含む化合物の混合融液中のNaのモル比を、Naの反応容器外への散逸の時定数により制御することにより、結晶核の生成時にはIII族窒化物の過飽和度を高く制御し、それ以降の結晶成長時にはIII族窒化物の過飽和度を下げ競合する結晶成長を抑制することにより、再現性良く高品位のバルク単結晶（バルクIII族窒化物単結晶）を得ることができる。

【0078】また、請求項4、請求項6記載の発明によれば、反応容器内に少なくとも1つのNaリザーバーを設けて、III族金属と金属NaあるいはNaを含む化合物の混合融液中のNaのモル比を制御するので、結晶核の生成時にはIII族窒化物の過飽和度を高く制御し、それ以降の結晶成長時には過飽和度を下げて競合する結晶成長を抑制し、より一層再現性良く高品位のバルク単結晶を得ることができる。すなわち、Naリザーバーを設けない成長法（図1、図2に示したような成長法）では、結晶核生成前のIII族窒化物の過飽和度が十分な状態までのNaの散逸を考慮して原料の充填を行う必要があるが、Naリザーバーを設ける場合には、結晶核生成までの混合融液中のNaのモル比をほぼ一定に保つことができ、結晶核生成時のIII族窒化物の過飽和度を原料充填の際に設定可能となり、また、Naリザーバーから気相中に供給されたNaにより反応容器内の気液界面付近にさらに過飽和度の高い領域ができ、より限定された領域での結晶核の生成が可能となる。これらにより、結晶核の生成時にはIII族窒化物の過飽和度を高く制御し、それ以降の結晶成長時には過飽和度を下げて競合する結晶成長を抑制し、より一層再現性良く高品位のバルク単結晶を得ることができる。

【0079】また、請求項5、請求項7記載の発明によれば、反応容器内に複数のNaリザーバーを設け、複数のNaリザーバーにおいて、Naの反応容器外への散逸

の時定数を異にして、III族金属と金属NaあるいはNaを含む化合物の混合融液中のNaのモル比を制御するので、結晶核生成から結晶成長終了までの混合融液中のNaのモル比の制御が可能となる。すなわち、Naリザーバーを1つしか設けないときには、結晶核生成時の混合融液中のNaのモル比は制御可能であるが、それ以降は次第にNaのモル比の低下と共に結晶成長速度も遅くなっていく。これに対し、反応容器内に複数のNaリザーバーを設け、複数のNaリザーバーにおいて、Naの反応容器外への散逸の時定数を異にして、III族金属と金属NaあるいはNaを含む化合物の混合融液中のNaのモル比を制御するときには、一定速度でのIII族窒化物結晶の成長が可能となり、さらに大型のバルク単結晶（バルクIII族窒化物単結晶）を得ることが可能となる。

【0080】また、請求項8記載の発明は、請求項1乃至請求項5のいずれか一項に記載のIII族窒化物結晶の結晶成長方法により成長させたIII族窒化物結晶であるので、高品位かつ大型化のIII族窒化物単結晶を提供できる。すなわち、請求項1乃至請求項5のいずれか一項に記載のIII族窒化物結晶の結晶成長方法により成長させたIII族窒化物結晶は、III族金属またはIII族金属とNaの混合融液中で成長したバルク単結晶となり、選択成長により得られる結晶に比べて転位密度が低く、エピタキシャル膜との熱膨張率の差等に起因する応力により発生する結晶欠陥が原理的に存在しないことなどから、本質的に低転位密度の高品位結晶である。さらに、請求項1乃至請求項5のいずれか一項に記載のIII族窒化物結晶の結晶成長方法によりIII族窒化物結晶を成長させる場合には、混合融液中にドーパントを混入することにより導電性の制御が可能であり、さらに、種結晶を用いるときには、結晶方位の制御も可能となる。

【0081】また、請求項9記載の発明は、請求項8記載のIII族窒化物結晶を基板として用いた半導体素子であり、この半導体素子には次のような利点がある。すなわち、請求項8記載のIII族窒化物結晶は、結晶欠陥の密度の低い基板となるので、素子の長寿命化が可能となる。また、混合融液中にドーパントを混入することにより導電性の制御が可能であり、光半導体用基板として用いる場合には、裏面に電極を形成するレーザー構造が可能となり、フェースダウン実装が可能となることから、レーザー素子の放熱性が改善されると共にコストダウンも可能となる。また、基板そのものが劈開性を有し、かつ、素子を形成するエピタキシャル層と結晶方位が一致するため、本半導体素子の端面は劈開により容易に形成される。その他、高信頼性、耐久性の半導体素子を提供することもできる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係る結晶成長装置の構成例を示す図である。

【図2】本発明に係る結晶成長装置の他の構成例を示す図である。

【図3】本発明に係る結晶成長装置の他の構成例を示す図である。

【図4】本発明に係る結晶成長装置の他の構成例を示す図である。

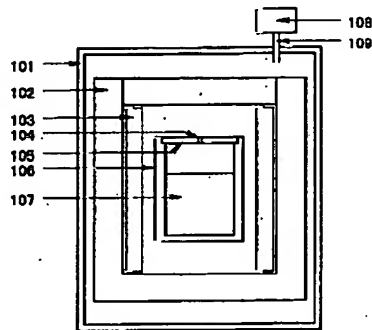
【図5】本発明に係る半導体素子の一例を示す図である。

【符号の説明】

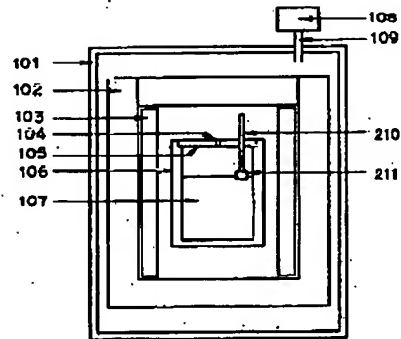
101 圧力容器
102 断熱材
103 ヒーター
104 貫通孔
105 蓋
106 反応容器
107 混合融液
108 圧力コントローラー
109 窒素導入管
210 種結晶支持棒
211 種結晶
306 Na

307 Naリザーバー
308 貫通孔
406 第1のNaリザーバー
407 貫通孔
408 Na
409 第2のNaリザーバー
410 貫通孔
411 Na
501 n-電極メタル
502 n-GaN半導体基板
503 n-GaNバッファー層
504 n-InGaN層
505 n-AlGaNクラッド層
506 n-GaNガイド層
507 DQW活性層
508 p-GaNガイド層
509 p-AlGaNクラッド層
510 p-GaNコンタクト層
511 SiO₂絶縁層
512 p-電極メタル

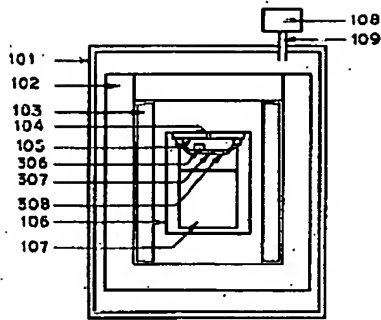
【図1】



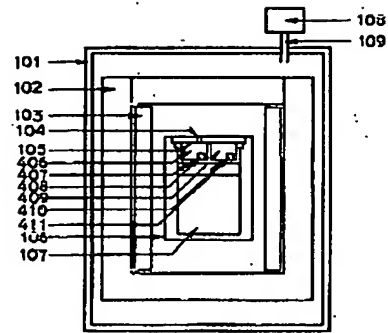
【図2】



【図3】



【図4】



【図5】

